

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001861

International filing date: 02 February 2005 (02.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-25121
Filing date: 02 February 2004 (02.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

02. 2. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 日
Date of Application:

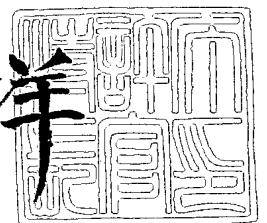
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 5 1 2 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 2 5 1 2 1]

出 願 人 独 立 行 政 法 人 物 質 ・ 材 料 研 究 機 構
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 03-MS-175
【提出日】 平成16年 2月 2日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B01J 23/755
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研
 究機構内
 【氏名】 許 亜
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研
 究機構内
 【氏名】 岸田 恭輔
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研
 究機構内
 【氏名】 出村 雅彦
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研
 究機構内
 【氏名】 平野 敏幸
【特許出願人】
 【識別番号】 301023238
 【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構
 【代表者】 岸 輝雄
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

金属間化合物 Ni_3Al を含有することを特徴とするメタノール改質用触媒。

【請求項 2】

共存成分とともに金属間化合物 Ni_3Al を含有し、共存成分を含めた全体の元素組成（重量％）が Ni 77-95％、 Al 5-23％であることを特徴とする請求項 1 のメタノール改質用触媒。

【請求項 3】

インゴット溶製後の切削と機械研磨もしくはアトマイズ法により作製された粉末または粉粒であることを特徴とする請求項 1 または 2 のメタノール改質用触媒。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれかの触媒において、アルカリまたは酸処理されていることを特徴とするメタノール改質用触媒。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれかの触媒を用いるメタノールの改質方法であって、メタノールまたはメタノールと水との混合液を前記触媒と接触させて水素を製造することを特徴とするメタノール改質方法。

【請求項 6】

触媒をあらかじめ水素還元処理した後にメタノールまたはメタノールと水との混合液と接触させることを特徴とする請求項 5 のメタノール改質方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】メタノール改質用の金属間化合物 Ni_3Al 触媒とこれを用いたメタノール改質方法

【技術分野】

【0001】

この出願の発明は、水素を製造するのに有用なメタノール改質用触媒とこれを用いたメタノール改質方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、水素は燃焼すると水しか発生せず、地球環境の保全という観点からクリーンなエネルギー媒体として期待されており、最近では、特に燃料電池の燃料として注目されている。このような燃料としての水素の製造方法としてはこれまでに様々なものが知られており、このうちの一つの方法として、メタノールの改質反応より製造する方法がある。メタノールは、そのものがバイオマス燃料等として利用可能とされているが、このメタノールの改質による水素生成がエネルギー効率の観点からも注目されているところである。

【0003】

メタノールの改質による水素製造の反応方法は、吸熱反応であり、たとえば、燃料電池自動車のメタノール改質ガスエンジンでは、メタノールの改質反応に排気熱を利用して、エネルギーの利用効率を上げており、この場合の総合効率は、メタノールを直接燃焼させる場合に比べて、31-48%向上するとされている。

【0004】

しかしながら、実際にメタノールの改質反応に排ガスを利用しようとする、排ガス温度は200℃から700℃まで変化するため、耐熱性、高活性、耐摩耗性に優れ、長寿命、低コストな触媒の使用が必要となる。従来、メタノール改質用触媒としては、銅、クロム、亜鉛などの卑金属元素や、その酸化物などが一般的に用いられているが、これら従来の触媒は、メタノールの水蒸気改質反応において低温活性を示すものの、耐熱性に乏しいという問題点がある。また、アルミナなどの担体に白金などの貴金属元素やその酸化物などを担持した触媒も知られているが、これらの触媒は逆に低温活性に乏しいという問題がある。

【0005】

以上のような従来技術の状況において、この出願の発明者らは、メタノール改質用触媒として、降伏強度が正の温度依存性を示し（強度の逆温度依存性と呼ばれている）、優れた高温特性、耐摩耗性を持っている金属間化合物 Ni_3Al に着目した。金属間化合物 Ni_3Al は触媒用成形体として提案されているが（特許文献1）、メタノール改質用触媒としての高温下での適用については、未だほとんど検討されておらず、具体的に報告されていない。

【特許文献1】特開昭55-88856号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

この出願の発明は以上のとおりの背景よりなされたものであって、メタノールまたはメタノールと水の混合液を原料として水素含有ガスを製造するメタノール改質用の触媒として有用であって、耐熱性、耐摩耗性に優れ、高温でも、高活性、高選択性を持つ低コストの新しいメタノール改質用触媒と、これを用いた新しいメタノールの改質方法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、金属間化合物 Ni_3Al を含有することを特徴とするメタノール改質用触媒を提供する。

【0008】

また、この出願の発明は、第2には、共存成分とともに金属間化合物 Ni_3Al を含有し、共存成分を含めた全体の元素組成（重量%）が $\text{Ni } 77-95\%$ 、 $\text{Al } 5-23\%$ であることを特徴とするメタノール改質用触媒を提供し、第3には、インゴット溶製後の切削と機械研磨もしくはアトマイズ法により作製された粉末または粉粒であることを特徴とするメタノール改質用触媒を、第4には、上記いずれかの触媒において、アルカリまたは酸処理されていることを特徴とするメタノール改質用触媒を提供する。

【0009】

そして、この出願の発明は、第5には、上記いずれかの触媒を用いるメタノールの改質方法であって、メタノールまたはメタノールと水との混合液を前記触媒と接触させて水素を製造することを特徴とするメタノール改質方法を提供し、第6には、触媒をあらかじめ水素還元処理した後にメタノールまたはメタノールと水との混合液と接触させることを特徴とするメタノール改質方法を提供する。

【発明の効果】

【0010】

上記のとおりこの出願の第1の発明によって、メタノールまたはメタノールと水の混合液を原料として水素含有ガスを製造する反応において、 350°C 以上の高温でも高活性、高選択性を有する、金属間化合物 Ni_3Al 含有のメタノール改質用触媒が提供される。

【0011】

第2の発明によれば、触媒は、金属間化合物の Ni_3Al 以外の共存成分を特有の元素組成の範囲において含有してよく、このことによって、触媒の製造、調製が簡便かつ低コストで可能とされる。

【0012】

また、第3の発明によれば、簡便な手段の採用によって粉末または粉粒状の触媒が得られ、メタノール改質反応への適用も容易となる。そして、第4の発明によれば、活性成分としての金属間化合物の表面活性化をはじめ、表面の形状、組成の改変が可能とされ、触媒活性が向上される。

【0013】

さらに、この出願の第5および第6の発明によれば、実際に 350°C 以上の高温においても高い反応性でのメタノール改質反応によって効率的な水素製造が可能とされる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0015】

この出願の発明においては、金属間化合物 Ni_3Al を活性成分とするものであるが、単独相としての組成範囲は $\text{Ni } 85-88$ 重量%、 $\text{Al } 12-15$ 重量%である。この Ni_3Al 金属間化合物を含有する触媒では、他種のことを共存させていてもよく、たとえば NiAl 、 Ni_5Al_3 、 Ni 等が共存されていてもよい。これらの成分の存在が許容されることは、触媒の製造、調製が容易とされるだけでなく、触媒の組成や形状調節、そして活性化処理にとっても好適でもある。これらの他種成分を共存する場合には、全体としての組成範囲は $\text{Ni } 77-95$ 重量%、 $\text{Al } 15-23$ 重量%とすることが好適に考慮される。

【0016】

また、この出願の発明では、金属間化合物 Ni_3Al の表面の酸化物膜などを取り除くと共に、 Al 、 Ni が溶け出すことによって表面形状、組成を制御し、触媒活性を高めるために、アルカリや酸で処理してもよい。アルカリ処理は、一般的には、無機または有機の塩基の水溶液もしくは有機溶媒の溶液を用いることができ、処理温度が室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ 程度の範囲で処理することができる。また酸処理には、無機酸または有機酸、それらの水溶液や有機溶媒溶液を用いることができる。処理温度としては、室温 $\sim 50^\circ\text{C}$ 程度までと

することが一般的に考慮される。

【0017】

上記のアルカリ処理の場合には、Al だけが溶出し、Ni が殆んど溶出しない。たとえば NaOH 水溶液を用いる場合には、その濃度は 10% 以上、望ましくは 20~30% であり、また処理温度 60~100℃、処理時間 1 時間以上が望ましい。酸処理の場合、Al と Ni とも溶出するので、高濃度、長時間処理すると、金属間化合物 Ni_3Al の損失が増えることに注意する必要がある。たとえば、HCl 溶液の場合には、濃度 20% 以下、処理温度 20℃ 付近、処理時間 1 時間以下が望ましい。HNO₃ 溶液の場合には、濃度 5% 以下、処理温度 20℃ 付近、処理時間 1 時間以下が望ましい。

【0018】

また、この出願の発明のメタノール改質用触媒は、様々な方法によって製造、調製することができる。たとえば粉末または粉粒体として製造、調製する場合には、原料金属元素をインゴットに製造し、これを切削したものや、さらに機械的研磨を施したもの、あるいは溶解した金属のアトマイズ法による方法等を採用することができる。もちろん所要の形状に成形したものとすることもできる。さらには、セラミックスや他の金属、それらの複合体との組合わせとして触媒を構成してもよいことは言うまでもない。 Ni_3Al の活性を阻害しない限り、公知のものをはじめとする他のメタノール改質用触媒を併用してもよい。

【0019】

以上のようなこの出願の発明の触媒を粉末、もしくは粉粒体として用いる場合には、たとえばその平均粒径としては 150 μm 以下程度の範囲のものが例示される。より好ましくは 32 μm 以下のものが好適に考慮される。その比表面積については、たとえば、アルカリまたは酸処理前の場合に 2.5 m²/g 以下の範囲のものが、処理後の場合には、2.5~6 m²/g の範囲のものが例示される。

【0020】

この出願の発明の触媒をもちいてのメタノール改質反応による水素の製造においては、メタノールまたはメタノールと水との混合液を用いることができる。メタノールと触媒との使用割合については、一般的にはたとえば空間速度 (LHSV) は 15~35 h⁻¹ の範囲とすることが、メタノールと水を用いる場合には、両者の割合は、モル比として、メタノール:水=1:0.1~5 程度とすることが好適に考慮される。また、改質反応は、固定床方式や流動床方式が考慮される。

【0021】

反応温度としては、240℃~400℃の範囲がより好適である。

【0022】

そこで、以下の実施例により、この出願の発明の実施の形態についてさらに説明する。

【0023】

もちろん、以下の例により、この出願の発明が限定されることはない。

【実施例】

【0024】

<実施例 1>

以下の二種類の Ni_3Al 粉末試料を作製した。

(a) 回転ディスクアトマイズ法で組成 86.91 重量% Ni-13.09 重量% Al の Ni_3Al 粉末試料を作製した。BET 法を用いて比表面積を測定した結果、粒子直径 32 μm 以下の粉末の比表面積は 1.3 m²/g ; 粒子直径 32~75 μm の粉末の比表面積は 0.4 m²/g ; 粒子直径 75~150 μm の粉末の比表面積は 0.1 m²/g である。

(b) 組成 87.32 重量% Ni-12.67 重量% Al の Ni_3Al 合金インゴットを溶解炉で作製した。インゴットから機械加工で切屑を作り、これらの切屑を機械研磨で 150 μm 以下の粉末にした。BET 法を用いて比表面積を測定した結果、このように作製した Ni_3Al 粉末の比表面積は 2.3 m²/g であることが分かった。

【0025】

次に、ここで作製した粉末に対して以下の各アルカリ処理と酸処理を行った。

(1) 機械研磨で作製した Ni_3Al 粉末3gを120gの20% NaOH 水溶液に加え、65-70℃の温度で攪拌しながら5時間放置した。その後アルカリ水溶液をデカンテーションにより除去した。沈殿物を適量な蒸留水で洗浄し、洗液をデカンテーションにより除去した。この操作を洗液が中性になるまで繰返した。得られた沈殿生成物を脱水した。脱水後50℃で一晩乾燥して、 Ni_3Al 触媒を調製した。ICP発光分光分析の結果、この NaOH 水溶液により調製した Ni_3Al 中のAl量の約14% (重量比) 溶出し除去されたことが分かった。BET法による比表面積測定の結果、以上の処理で調製した触媒の比表面積が $5.1\text{ m}^2/\text{g}$ であったことが分かった。

(2) 機械研磨で作製した Ni_3Al 粉末1.3gを80gの30% NaOH 水溶液に加え、60-65℃の温度で攪拌しながら3.5時間放置した。ICP発光分光分析の結果、この NaOH 水溶液により調製した Ni_3Al 中のAl量の約10% (重量比) を溶出し除去されたことが分かった。BET法による測定した結果、調製した粉末の比表面積は $4.3\text{ m}^2/\text{g}$ である。

(3) 回転ディスクアトマイズ法で作製した粒子直径32-75 μm 以下の Ni_3Al 粉末3gを120gの20% HCl の溶液に加え、室温で攪拌しながら3時間放置した。BET法で測定した結果、調製した粉末の比表面積は $1.1\text{ m}^2/\text{g}$ であることが分かった。

(4) 回転ディスクアトマイズ法で作製した粒子直径32-75 μm の Ni_3Al 粉末3gを120gの5% HNO_3 溶液に加え、室温で攪拌しながら3時間放置した。BET法で測定した結果、調製した粉末の比表面積は $3.6\text{ m}^2/\text{g}$ であることが分かった。

【0026】

以上の表面処理によりBET法にて測定した比表面積 (m^2/g) の結果を表1に示す。(“—”は測定していないことを表す)

【0027】

【表1】

試料	表面処理前	20% NaOH 処理後	30% NaOH 処理後	20% HCl 処理後	5% HNO_3 処理後
Ni_3Al (機械研磨で作製)	2.3	5.1	4.3	—	—
Ni_3Al (回転ディスクアトマイズ法で作製32-75 μm)	0.4	—	—	1.1	3.6

【0028】

表1より、アルカリ処理と酸処理とも Ni_3Al の比表面積が増加する効果があることがわかる。

<実施例2>

上記の実施例1において(b)の機械研磨で作製した粉末試料0.2gを触媒として、触媒反応装置(固定床流通式反応装置)で240℃1時間水素還元処理を行った後、メタノールと水の混合液($\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1\text{ mol}:1.5\text{ mol}$)を原料に、常圧、240℃、260℃、280℃、300℃、320℃、340℃、360℃の各反応温度で活性評価試験を行った。その結果を図1-図3中の黒丸印に示した。図1に示したように、反応の水素発生速度($\text{ml}/\text{min}/\text{g}$)は温度の上昇に伴い増大するが、全体的に低い。図2と図3はそれぞれ測定した各反応温度でのCOと CO_2 発生速度($\text{ml}/\text{min}/\text{g}$)を反応温度の関数として示した結果である。 Ni_3Al 触媒の場合、主にCOが生成していることが分かった。これによって、 Ni_3Al 触媒はメタノールの分解反応($\text{CH}_3\text{OH}\rightarrow\text{CO}+2\text{H}_2$)、すなわち水素発生反応に活性があることがわかる。

<実施例3>

上記実施例 1 での (b) の機械研磨で作製した粉末試料を (1) の方法により 20% NaOH 水溶液で処理調製した触媒 0.2 g を 240℃ で 1 時間水素還元処理を行った後、活性評価試験を行った。その結果を図 1-図 3 中の黒四角印に示した。図 1 よりアルカリ処理した Ni_3Al は 352℃ で 351 ml/min/g の大きな水素発生速度が得られることが分かった。しかもアルカリ処理した Ni_3Al 触媒はさらに温度の上昇に伴いこの水素発生速度は増加するという優れた高温活性を示す。また、図 2 と図 3 より、主に CO が生成していることが分かった。これによって、水素発生反応に活性があることがわかる。

<比較例>

市販のラネーニッケル (50 重量% Ni-50 重量% Al) を上記と同じ方法で調製して、活性評価試験を行った。その結果を図 1-図 3 中の黒三角印に示した。図 1 より、ラネーニッケル触媒の場合、300℃ 以下の温度では水素発生速度は温度の上昇に伴い増加するが、300℃ 以上の温度になると、水素発生速度は増加しなくなる。

【産業上の利用可能性】

【0029】

この出願の発明によって、メタノールまたはメタノールと水の混合液を原料として水素含有ガスを製造する反応において、350℃ 以上の温度でも高活性、高選択性を持つ優れた金属間化合物 Ni_3Al からなるメタノール改質用触媒が提供され、自動車の燃料電池等への利用が期待でき、産業上においても有効に活用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

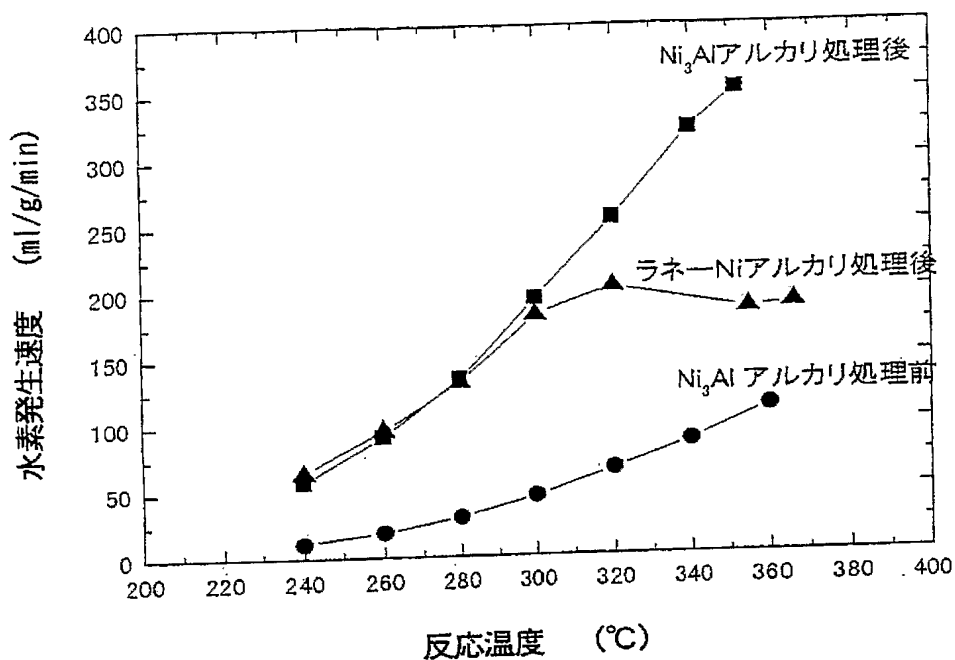
【図 1】 Ni_3Al とラネーニッケルを用いてメタノール改質反応させる際、測定した水素発生速度 (ml/min/g) を反応温度の関数として示した図である。

【図 2】 Ni_3Al とラネーニッケルを用いてメタノール改質反応させる際、測定した CO 発生速度 (ml/min/g) を反応温度の関数として示した図である。

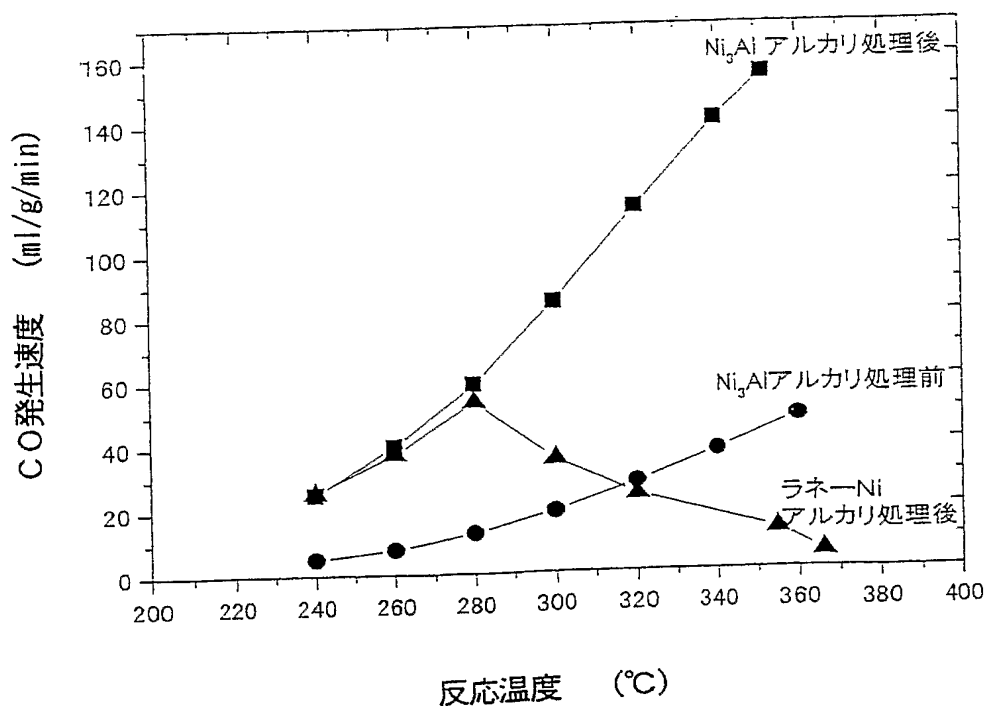
【図 3】 Ni_3Al とラネーニッケルを用いてメタノール改質反応させる際、測定した CO_2 発生速度 (ml/min/g) を反応温度の関数として示した図である。

【書類名】 図面

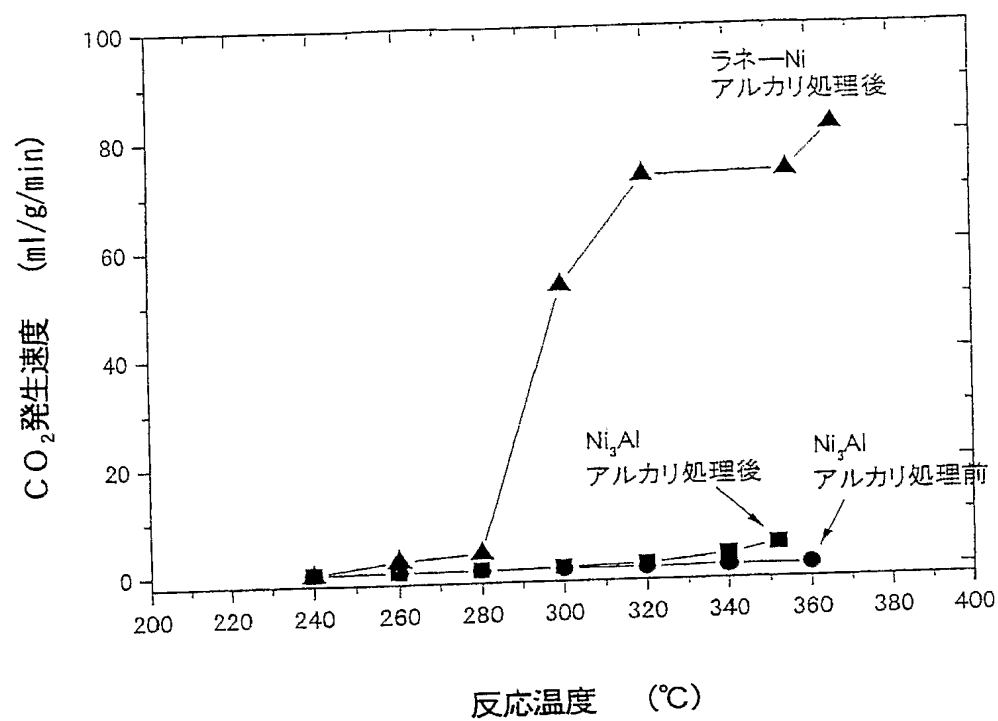
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、耐摩耗性に優れ、高温でも、高活性、高選択性を持つメタノール改質用触媒を提供する。

【解決手段】 主成分として Ni_3Al 金属間化合物を含有している触媒とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 2 5 1 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 1 0 2 3 2 3 8]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所
氏 名

2 0 0 1 年 4 月 2 日

新規登録

茨城県つくば市千現一丁目 2 番 1 号

独立行政法人物質・材料研究機構